

Über die Kolbe'sche Synthese bei der Cyanessigsäure

von Fr. Fichter und Albert Schnider ¹⁾.

(24. XII. 29.)

Im Jahre 1871 veröffentlichte *G. E. Moore*²⁾ aus dem *Kolbe'schen* Laboratorium einen Bericht über die Elektrolyse der Cyanessigsäure, den er nur als vorläufige Mitteilung bezeichnete; eine weitere Veröffentlichung ist nicht erfolgt. Es gelang ihm, aus den Produkten der Elektrolyse von 200 g Cyanessigsäure (in Form ihres Natriumsalzes) Äthylen-dicyanid zu isolieren; er erwähnt ausserdem eine reichliche Gasentwicklung und die Bildung von Zersetzungsprodukten. Da Angaben über die (geringe) Ausbeute an Äthylen-dicyanid fehlen, so ging die Beobachtung *Moore's* als eine der *Kolbe'schen* Äthan-Synthese ähnlich glatt verlaufende Reaktion in die Literatur über³⁾. Wir haben schon so häufig Gelegenheit gehabt, uns vom allzugrossen Optimismus der älteren Forscher im Gebiet der organischen Elektrochemie zu überzeugen, dass uns eine Nachprüfung der Elektrolyse der Cyanessigsäure wünschenswert erschien.

Lösungen des Kaliumsalzes der Cyanessigsäure wurden zwischen Platinelektroden in einem durch strömendes Wasser gekühlten Gefäss elektrolysiert. Es erwies sich als vorteilhaft, dem Salz eine äquivalente Menge freier Cyanessigsäure zuzusetzen, denn neutrale Lösungen werden im Verlauf des Versuchs alkalisch und dann tritt Verseifung zu Malonat unter Freiwerden von Ammoniak ein. Dass auch in saurer Lösung eine weitgreifende Veränderung der Cyanessigsäure stattfindet, erkennt man an der sofort nach Stromschluss an der Anode auftretenden und sich mehr und mehr vertiefenden Braunfärbung, und am Geruch nach Blausäure und Formaldehyd.

Zur Gewinnung des Äthylen-dicyanids wurde die Lösung mit Kaliumhydroxyd alkalisch gemacht und mit Chloroform zehnmal gründlich ausgezogen. Nach dem Abdampfen des Chloroforms bleibt ein festwerdender bräunlicher Rückstand, der nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 54,5° schmolz⁴⁾.

0,5 g davon (aus mehreren Elektrolysen gesammelt) wurden mit alkoholischer Kalilauge bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs auf dem Wasserbade verseift. Die entstandene Bernsteinsäure wurde der

¹⁾ Kurzer Auszug des I. Teils der Diss. *A. Schnider*, Basel 1930.

²⁾ *B.* **4**, 519 (1871).

³⁾ Vgl. z. B. *A. Moser*, Die elektrolyt. Prozesse der org. Chemie, 1910, S. 31; *Beilstein*, Hdb., 4. Aufl., Bd. II, S. 584, 615

⁴⁾ *Beilstein*, 4. Aufl., Bd. II, S. 615; *Moore* hatte an seinem Präparat den Smp. 37,8° beobachtet.

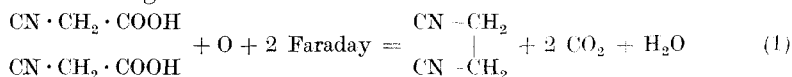
kräftig angesäuerten Lösung mit Äther entzogen und aus Wasser umkrystallisiert; Smp. 186°.

0,1839 g Subst. gaben 0,2737 g CO₂ und 0,0803 g H₂O

C₄H₆O₄ Ber. C 40,66 H 5,12%

Gef. „ 40,56 „ 4,88%

Wir konnten somit die Angaben Moore's, dass bei der Elektrolyse von cyanessigsäuren Salzen Äthylen-dicyanid entsteht, bestätigen. Doch ist es mit der Ausbeute schlecht bestellt, sie entspricht bei weitem nicht der Gleichung:

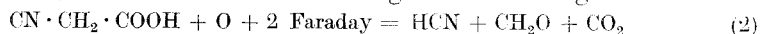


mit 40,0236 g C₄H₄N₂ für je 1 Faraday, wie folgende Tabelle I zeigt:

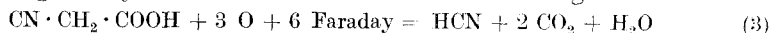
Tabelle I.

No.	Elektrolyt	Anod. Strom- dichte Amp./cm ²	Strommenge Amp.-Min.	C ₂ H ₄ (CN) ₂ g	Stromaus- beute %
1	5,05 g CN · CH ₂ · COOH 10 cm ³ H ₂ O neutr. mit 50-proz. KOH	0,125	95,6 (0,0593 Far.)	—	—
2	„	5,0	„	—	—
3	20,2 g CN · CH ₂ COOH 40 cm ³ H ₂ O neutr. mit 50-proz. KOH	0,125	382,4 (0,2376 Far.)	Spur	—
4	„	5,0	„	0,0208	0,22
5	5,05 g CN · CH ₂ · COOH 10 cm ³ H ₂ O, neutr. mit 50-proz. KOH, + 2,5 g CN · CH ₂ · COOH	0,125	95,6	0,0185	0,78
6	„	5,0	„	0,0321	1,35
7	20,2 CN · CH ₂ COOH 40 cm ³ H ₂ O, neutr. mit 50-proz. KOH, + 10 g CN · CH ₂ · COOH	0,125	382,4	0,0647	0,68
8	„	5,0	„	0,1228	1,29

Der Hauptanteil der Stromarbeit entfällt nicht auf die Synthese des Äthylen-dicyanids, sondern auf eine andere Reaktion mit der Cyanessigsäure, die im wesentlichen Kohlendioxyd, Blausäure und Formaldehyd liefert, und für die wir vorläufig die Gleichung



aufstellen. Dieser Gleichung würden folgende Ausbeuten je 1 Faraday entsprechen: 13,508 g HCN, 15,008 g CH₂O und 22 g CO₂. Bei einem richtigen oxydativen Abbau nach der Gleichung



würden sich die Ausbeuten vermindern auf 4,5027 g HCN und 14,666 g CO₂ für je 1 Faraday, während kein Formaldehyd mehr auftreten würde.

Um die Ausbeute an den genannten Stoffen zu bestimmen, wurde eine mit der äquivalenten Menge freier Säure versetzte Lösung des Kaliumsalzes der Cyanessigsäure in einem starkwandigen weiten Reagenzglas mit seitlichem Rohransatz zwischen Platinelektroden elektrolysiert. Die entweichenden Gase wurden, nach dem Trocknen in einem Calciumchloridrohr, durch zwei gewogene Kaliapparate mit konz. Silbernitratlösung¹⁾ und dann durch einen ebenfalls gewogenen Kaliapparat mit konz. Kaliumhydroxyd geleitet. Nach Durchsenden der gewünschten, durch ein Coulombmeter kontrollierten Strommenge wurde ein Luftstrom durch den Elektrolyten durchgesaugt und so die Reste der Gase in die Absorptionsapparate geführt, deren Gewichtszunahme dann festgestellt wurde. Mehr als die Hälfte der Blausäure blieb im Elektrolyten gelöst und wurde dort nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure als Silbercyanid gefällt.

Die Bestimmung des Formaldehyds erfolgte in besonderen Versuchen, indem der Elektrolyt nach Zusatz von 2-n. Schwefelsäure zur Hälfte abdestilliert wurde. Das in gekühlter Vorlage aufgefangene Destillat wurde mit Silbernitrat von Blausäure befreit, das überschüssige Silbernitrat mittels Kaliumchlorid herausgeschafft und nach dem Abfiltrieren der Silberniederschläge im Filtrat der Formaldehyd nach der *Romjin'schen* Methode jodometrisch bestimmt.

Die folgende Tabelle II gibt die Ausbeuten an Kohlendioxyd, Blausäure und Formaldehyd, die der Gleichung (2) nach im Molekularverhältnis 1 : 1 : 1 stehen sollten; in Wirklichkeit aber beträgt die Blausäureausbeute weniger als die Hälfte, sie entspricht eher der Gleichung (3). Die Formaldehydausbeute tritt noch mehr zurück, aber der Umstand, dass überhaupt Formaldehyd entsteht, beweist, dass zum mindesten teilweise die Reaktion nach Gleichung (2) verläuft. Berechnet man die Ausbeute an Kohlendioxyd auf 1 Faraday, so erreicht sie mit der Stromdichte 8 Amp./cm² fast genau den für Gleichung (2) berechneten Wert, was als der beste Beweis für die Gültigkeit jener Gleichung gelten darf.

Die Bildung des Äthylen-dicyanids lässt sich als *Kolbe'sche* Reaktion auffassen und auf die intermediäre Bildung des Peroxyds der Cyanessigsäure zurückführen. Dieses Peroxyd muss sicherlich äusserst unbeständig sein, da nach der Regel von *J. Böeseken* und *H. Gelissen*²⁾ Säuren, deren Anhydride leicht hydratisierbar sind, nur schwer Peroxyde geben. Dementsprechend ist die Ausbeute an Äthylen-dicyanid bei der Elektrolyse niedrig, und die Kohlendioxydentwicklung

¹⁾ Die Austrittsöffnungen für die Gase im Kaliapparat müssen mindestens 2,5 mm weit sein, weil sie sonst durch den Silbercyanidniederschlag verstopft werden.

²⁾ Proc. Acad. Sci. Amsterdam, **28**, 627 (1925).

geht bei den Versuchen 15 und 16 mit der höchsten Stromdichte nur ein wenig über das nach der Gleichung (2) berechnete Mass hinaus, während Gleichung (1) 44 g CO₂ für 1 Faraday verlangen würde.

Tabelle II.

Elektrolyt: 6,15 g CN · CH₂ · COOK + 4,25 CN · CH₂ · COOH in 20 cm³ H₂O
(2,5-n. an Salz und freier Säure)

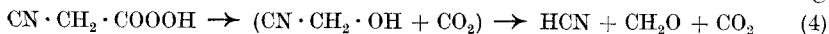
No.	Anod. strom- dichte Amp./cm ²	Strom- menge Amp.- Min.	CO ₂ g	CO ₂ pro Far.	HCN			Strom- menge Amp.- Min.	Na ₂ S ₂ O ₃ 0,13-n. cm ³	CH ₂ O g	Verhältnis CO ₂ : HCN : CH ₂ O
					Elek- trolyt g	Vor- lage g	Total				
9	0,125	42,0	0,3391		0,0508	0,0276		14,01	1,40		
10	„	44,7	0,3490		0,0526	0,0310		22,33	2,10		
	Mittel	43,3	0,3440	12,78	0,0517	0,0293	0,0810	18,17	1,75	0,0034	1:0,38:0,035
11	0,5	113,9	1,2388		0,1255	0,0600		37,97	3,23		
12	„	66,3	0,7117		0,0746	0,0382		33,22	3,15		
	Mittel	90,1	0,9752	17,41	0,1001	0,0491	0,1492	35,6	3,19	0,0062	1:0,25:0,023
13	4,0	75,02	0,8330		0,0626	0,0390		25,01	1,70		
14	„	74,8	0,8211		0,0615	0,0392		24,94	1,74		
	Mittel	74,9	0,8270	17,77	0,0621	0,0391	0,1012	24,98	1,72	0,0033	1:0,20:0,018
15	8,0	59,9	0,8200		0,0413	0,0301		19,91	1,18		
16	„	119,4	1,6451		0,0804	0,0521		39,80	2,41		
	Mittel	89,6	1,2325	22,1	0,0608	0,0411	0,1019	29,85	1,79	0,0035	1:0,14:0,013

Es gelang uns immerhin, das Di-cyanacetyl-peroxyd durch Synthese darzustellen, indem wir das ebenfalls unbeständige Cyanacetylchlorid¹⁾ in ätherischer Lösung mit Bariumperoxyd-hydrat in Reaktion brachten. Man setzt dabei vorteilhaft Calciumchlorid zur Bindung des freiwerdenden Wassers zu. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt ein Rückstand, der im günstigsten Fall 13% Peroxyd enthielt. Nach kurzer Zeit war aber jede Oxydationskraft verschwunden.

Die Cyanessig-persäure, die durch Wasser aus dem Di-cyanacetyl-peroxyd leicht entsteht, liess sich etwas glatter darstellen, durch Einwirkung von Cyanacetyl-chlorid auf reines Hydroperoxyd in ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur; wir erhielten beispielsweise in einem Versuch aus 5 g Cyanacetyl-chlorid in 12,5 cm³ Äther mit 1,65 g 98-proz. Wasserstoffperoxyd 3,0051 g Produkt mit einem Gehalt von 35,57% CN · CH₂ · COOOH, was einer Ausbeute von 22% entspricht.

¹⁾ E. Mulder, Bl. [2] **29**, 533 (1878); es polymerisiert sich rasch zu einem dunkel-roten festen Stoff. Vgl. auch G. Schroeter, D. R. P. 453368 v. 15./11. 1924, Synthese von 5-Halogen-1,3-dioxy-pyridin-2-carbonsäurenitril durch Kondensation von Cyanacetyl-chlorid.

Diese Persäure zerfällt nun schon beim Erwärmen im Wasserbad, und in den entweichenden Gasen lassen sich qualitativ Kohlendioxyd, Blausäure und Formaldehyd nachweisen, entstanden nach der Gleichung



Es sind dies dieselben Produkte, wie sie bei der Elektrolyse erhalten wurden, so dass wir zum Schluss kommen, die Gleichung (4) müsse mit Gleichung (2) vereinigt werden, und die Elektrolyse der Cyanessigsäure verlaufe im wesentlichen nach der *Hofer-Moest'schen* Reaktion und liefere als Hauptprodukt Cyanessigpersäure, deren Zersetzung an der Anode zu Blausäure, Formaldehyd und Kohlendioxyd führe. Bei der Elektrolyse ist nur wenig Formaldehyd zu finden, weil er weiter oxydiert wird. Gesteigerte Stromdichte begünstigt wohl die *Kolbe'sche* bzw. *Hofer-Moest'sche* Reaktion, doch wird auch der Abbau gefördert, so dass in Tabelle II mit steigender Stromdichte Blausäure und Formaldehyd gegenüber dem Kohlendioxyd mehr und mehr zurücktreten.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, Dezember 1929.

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

(Die Redaktion verpflichtet sich nicht zur Besprechung der eingesandten Werke).

Livres reçus par la Rédaction:

(La rédaction ne s'engage pas à publier des analyses des ouvrages qui lui sont soumis).

La classification hélicoïdale des éléments chimiques, par *Charles Janet*. Beauvais, Imprimerie départementale de l'Oise, 1928.

Physikalisch-chemisches Praktikum, von *Dr. A. L. Bernoulli*, Professor an der Universität Basel, Verlag von *Ferdinand Enke*, Stuttgart 1930.

Errata.

Helv. 12, 1168 (1929), *Mémoire S. et Th. Posternak*, ligne 3 d'en bas, et 1178, ligne 17 d'en bas, au lieu de „2,15 atomes“ lire „1,30 atomes“.

Helv. 12, 1172 (1929), ligne 9 d'en bas, au lieu de „70,6 mgr.“ lire „7,06 mgr.“.

Helv. 12, 1173 (1929), ligne 21 d'en haut, au lieu de „120“ lire „220“.

Helv. 12, 1200 (1929), *Livres reçus par la Réd.*, ligne 11 d'en haut, au lieu de „1919“ lire „1929“.